

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2 0 0 2 年 1 2 月 1 3 日

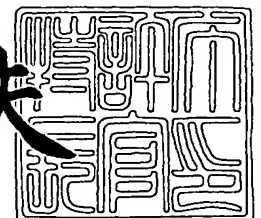
出 願 番 号
Application Number: 特 願 2 0 0 2 - 3 6 2 7 8 8
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 2 - 3 6 2 7 8 8]

出 願 人
Applicant(s): シャープ株式会社

2 0 0 3 年 1 0 月 2 8 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号 出証特 2 0 0 3 - 3 0 8 9 1 1 7

【書類名】 特許願

【整理番号】 02J03475

【提出日】 平成14年12月13日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01M 4/04
C25B 7/00
H01B 1/04
H01M 10/40

【発明の名称】 ポリマー電池及びその製造方法

【請求項の数】 6

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府大阪市阿倍野区長池町 2 2 番 2 2 号 シャープ株式会社内

【氏名】 山田 和夫

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府大阪市阿倍野区長池町 2 2 番 2 2 号 シャープ株式会社内

【氏名】 西島 主明

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府大阪市阿倍野区長池町 2 2 番 2 2 号 シャープ株式会社内

【氏名】 西村 直人

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府大阪市阿倍野区長池町 2 2 番 2 2 号 シャープ株式会社内

【氏名】 虎太 直人

【特許出願人】

【識別番号】 000005049

【氏名又は名称】 シャープ株式会社

【代理人】

【識別番号】 100065248

【弁理士】

【氏名又は名称】 野河 信太郎

【電話番号】 06-6365-0718

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 014203

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0208452

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ポリマー電池及びその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 薄膜状の正極、セパレータに保持されたポリマー電解質及び負極のそれぞれが少なくとも 1 層この順で積層されてなるポリマー電池であって、

前記セパレータ及び負極の外周の全部が、その一辺に突出する集電タブを備えた正極の前記タブを除く外周より外側に位置しており、かつ、前記セパレータ及び負極の外周の一部において前記負極端から正極端までの長さ > 負極端からセパレータ端までの長さの関係を満たすことを特徴とするポリマー電池。

【請求項 2】 負極端からセパレータ端までの長さが、負極端から正極端までの長さの 20% 以下に設定されてなる請求項 1 に記載のポリマー電池。

【請求項 3】 正極が、その両面にそれぞれセパレータに保持されたポリマー電解質を備え、該セパレータが、少なくとも一部において互いに連結されてなる請求項 1 又は 2 に記載のポリマー電池。

【請求項 4】 正極及び負極が、その一辺に突出する集電タブを備えた矩形形状であり、該集電タブが形成された辺と隣接する辺において、前記負極端から正極端までの長さ > 負極端からセパレータ端までの長さの関係を満たす請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 つに記載のポリマー電池。

【請求項 5】 薄膜状の正極、セパレータに保持されたポリマー電解質及び負極のそれぞれが少なくとも 1 層この順で積層されてなるポリマー電池を製造するに際して、

前記正極、セパレータ及び負極を積層した際に前記セパレータ及び負極の外周の全部が、その一辺に突出する集電タブを備えた正極の前記タブを除く外周より外側に位置するように、正極、セパレータ及び負極を加工し、

少なくとも 2 箇所にて電極の位置を決定する手段を有する治具を用い、前記正極、セパレータに保持されたポリマー電解質及び負極を、前記セパレータ及び負極の外周の一部において負極端から正極端までの長さ > 負極端からセパレータ端までの長さの関係を満たすように、積層することからなるポリマー電池の製造方法

。 【請求項6】 正極、セパレータ及び負極を積層する前に、セパレータと正極とポリマー電解質を重合／架橋化することにより一体化する請求項5に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、リチウムポリマー電池及びその製造方法に関し、より詳細には、積層型のリチウムポリマー電池及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、負極に金属リチウムやその合金を利用するかわりに、リチウムイオンの吸蔵－放出過程を利用した炭素材料や導電性高分子等のマトリックス材料が開発されている。これにより、金属リチウムやその合金を利用した場合に起こるデンドライトの生成が原理上起こらなくなり、電池内部の短絡という問題が激減するに至った。特に、炭素材料は他の材料よりも、リチウムの吸蔵－放出電位が、リチウムの折出－溶解電位に近いことが知られている。中でも黒鉛材料は、理論的に炭素原子6個に対してリチウム原子1個の割合でその結晶格子中にリチウムを取り込むことができることから、単位重量及び単位体積あたり高い容量を有する炭素材料である。さらに、リチウムの挿入－脱離の電位が平坦であり、化学的に安定であり電池のサイクル安定性にも大きく寄与する。

【0003】

これらの研究開発によって、負極に炭素材料を採用した、いわゆるリチウムイオン電池が商品化され、その軽量かつ高容量である特徴を生かし、モバイル機器用の電源として急速に普及してきている。

また、最近では、高いイオン伝導性を有するイオン伝導性ポリマーが報告され、液体の電解液を用いた場合の電池の耐漏液性、高い安全性、長期保存性を向上させる種々の研究が進められている。

特に、イオン伝導性ポリマーの1つとして、エチレンオキシドを基本単位とす

るホモポリマー又はコポリマーの直鎖状高分子、網状架橋高分子又は櫛型高分子等が提案され、実用化されつつある。これらのポリエーテル構造を有する高分子材料中に電解質塩を溶解したイオン伝導性ポリマーを用いた電池は特許文献に広く記載されている（例えば、特許文献 1～3 参照）。

しかし、これらのイオン伝導性ポリマーは、室温以下でのイオン伝導度が低いため、特に携帯電子機器の駆動用電源やメモリーバックアップ電源向けの電池に要求される小型・軽量かつ高エネルギー密度化が実現できない。

【0004】

そこで、これらイオン伝導性ポリマーのイオン伝導性向上を図る方法として、モノマーと有機溶媒（特に EC 又は PC 等の高誘電率有機溶媒）とを混合し、重合することによって、電解液をポリマーネットワーク中に保持し、固体状態を保ったゲル状のポリマー電解質（以下、「化学架橋ゲル」という）が提案されている。これらの化学架橋ゲルは、液漏れの危険性を大幅に減らすことができるため、金属箔と樹脂のフィルムを積層したラミネートフィルムを電池の外装材として使用することが可能となった。

電池の製造方法は、その電極群を積層することによって電池を作成する「積層型」、帯状の正極、負極及びセパレータを捲回することによって電池を作成する「捲回型」に大別される。

【0005】

これまでのリチウムイオン電池は、電池缶によってその形状が規制されていたため、生産性を重視し、帯状の正極、負極及びセパレータを捲回することによって電池を作成する「捲回型」が主流となっていた。一方、リチウムポリマー電池は、ラミネートフィルムを外装材として用いることにより、形状の加工が容易なため、リチウムイオン電池の軽量、高容量に加え、更なる軽量、形状の自由化を図ることができるため、製造方法を自由に選択可能であり、例えば積層型を採用することにより、薄型大面積の電池を容易に作製することができる。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

実際にポリマー電池を製造する場合、これまでのリチウムイオン電池製造に用

いた設備や、製造ノウハウを有効に活用可能であり、さらに、生産性が高いため、捲回型が主流となっている。したがって、捲回型の電池として、機械化を進めると、捲回するための巻き取り装置及び周辺の治具（電極の幅、巻き取りのための巻き芯等）に規制され、結局リチウムイオン電池と類似の形状の電池しか得られない。

【0007】

一方、積層型の電池は、一般に形状の自由度が高く、また、薄型電池に適しているという特徴を有するが、その積層工程の煩雑さから機械化が困難である。信頼性を向上させるために、正極、負極、正極と負極の間を隔離するセパレータ層のサイズを規定することが提案されているが（例えば、特許文献4参照）、セパレータ層は、それぞれの電極がショートしないように、正極、負極に比べ、十分に大きく設定されており、積層工程の煩雑さを解決するものではない。また、セパレータを統一したサイズとし、正負極の両極にセパレータをかぶせることにより位置合わせを行いやすくすることが考えられるが、セパレータを両電極にかぶせると電池厚みが厚くなり、エネルギー密度が下がるという問題がある。

さらに、薄型で面積の広い電池は、内部からのガス発生があった場合、電池が膨れたり、電極がそれぞれ独立しているために、捲回型電池に比べ振動に弱いという課題があった。

本発明は上記課題に鑑みなされたものであり、積層型構造が本来有している薄型で、形状の自由度が高く、種々の形状に適応可能であるという特徴を十分に発揮させながら、安全性が高く、生産性の高く、信頼性の高いポリマー電池を提供することを目的とする。

【0008】

【特許文献1】

米国特許第4,303,748号

【特許文献2】

米国特許第4,589,197号

【特許文献3】

米国特許第4,547,440号

【特許文献 4】

特開2000-30742号

【0009】

【課題を解決するための手段】

本発明によれば、薄膜状の正極、セパレータに保持されたポリマー電解質及び負極のそれぞれが少なくとも1層この順で積層されてなるポリマー電池であって、

前記セパレータ及び負極の外周の全部が、その一辺に突出する集電タブを備えた正極の前記タブを除く外周より外側に位置しており、かつ、前記セパレータ及び負極の外周の一部において前記負極端から正極端までの長さ>負極端からセパレータ端までの長さの関係を満たすポリマー電池が提供される。

また、本発明によれば、上記ポリマー電池を製造するに際して、

前記正極、セパレータ及び負極を積層した際に前記セパレータ及び負極の外周の全部が、その一辺に突出する集電タブを備えた正極の前記タブを除く外周より外側に位置するように、正極、セパレータ及び負極を加工し、

少なくとも2箇所に電極の位置を決定する手段を有する治具を用い、前記正極、セパレータに保持されたポリマー電解質及び負極を、前記セパレータ及び負極の外周の一部において負極端から正極端までの長さ>負極端からセパレータ端までの長さの関係を満たすように、積層することからなるポリマー電池の製造方法が提供される。

【0010】

【発明の実施の形態】

本発明のポリマー電池は、それぞれ薄膜状の正極、セパレータに保持されたポリマー電解質及び負極がこの順で積層されて構成される。

本発明のポリマー電池は、通常、リチウムポリマー電池と称されるものであることが好ましいが、リチウムポリマー電池のみならず、他の種類のポリマー電池であってもよい。

正極としては、リチウムを含有した酸化物を正極活物質として用いることができ、具体的には、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiFeO_2 、 LiMnO_2 、 Li

Mn₂O₄及びこれらの遷移金属を一部他の金属元素で置換したものが挙げられる。

【0011】

特に、LiCoO₂、LiMn₂O₄が、その容量、サイクル特性の安定性の観点から好ましく、LiCoO₂がより好ましい。これらの材料は、ガス発生を抑える観点から、平均粒径が5～50 μm、さらに5～20 μm程度のものを用いることが好ましい。また、比表面積の小さい材料を用いることが好ましく、例えば、比表面積3 m²/g以下、1 m²/g以下がより好ましい。また、正極にLiCoO₂を用いた場合、Li/Co比が1±0.05、さらに1±0.03、0.95～1であることが好ましい。このような材料を、既知の導電材、結着材、任意に固体電解質等と混合し、集電体上に正極を形成する。なお、これらの混合割合は、適宜調整することができる。

正極は、例えば、活物質層の厚さが30～100 μm程度となるように形成することが適当である。形状及び大きさは特に限定されるものではなく、例えば、正方形又は長方形等の矩形、多角形、円形等種々の形状が可能である。なかでも、正方形又は長方形等の矩形であることが好ましい。なお、正極は、その一部において、例えば、矩形形状の一辺において、突出する集電タブを有していることが好ましい。集電タブの大きさ及び形状は特に限定されるものではなく、タブの幅は、正極の突出する集電タブを有する辺に対して5～100%程度とすることができる。

【0012】

負極は、公知の材料を使用可能であり、例えば、リチウム金属、リチウム合金、グラファイト等が挙げられる。なかでも、芯材である高結晶性黒鉛の表面に低結晶性炭素が付着した黒鉛材料を用いることが好ましい。このような材料を用いることにより、負極上でのガスの発生を抑えるとともに、電解液の分解反応を抑えることができ、電池の信頼性を向上させることができる。表面の炭素材料と芯材の炭素材料との比は、3：97～20：80、さらに、3：97～15：85の範囲とすることが好ましい。これにより、ガスの発生を十分抑え、かつ負極の高容量を実現させることができる。

ここで、芯材に用いる高結晶性黒鉛として、天然黒鉛、粒子状（鱗片状、塊状、繊維状、ウイスキー状、球状、破碎状等）の人造黒鉛又はメソカーボンマイクロビーズ、メソフェーズピッチ粉末、等方性ピッチ粉末等の黒鉛化品の1種又は2種以上を使用することができる。また、高結晶性黒鉛は、十分な結晶性が得られ、低結晶性炭素を付着させた際に、リチウムの溶解析出に近い低い電位部分（ Li の電位基準で $0 \sim 300 \text{ mV}$ ）の容量を十分に得るために、X線広角回折法による (002) 面の平均面間隔(d_{002})が $0.335 \sim 0.340 \text{ nm}$ 、 (002) 面方向の結晶子厚み(L_c)が 10 nm 以上（より好ましくは、 40 nm 以上）、 (110) 面方向の結晶子厚み(L_a)が 10 nm 以上（より好ましくは、 50 nm 以上）、またアルゴンレーザーラマンによる 1580 cm^{-1} 付近のピーク強度比に対する 1360 cm^{-1} 付近のピーク強度比（以後R値と記す）が 0.5 以下（より好ましくは、 0.4 以下）であることが好ましい。

【0013】

さらに、芯材となる高結晶性黒鉛の粒径分布は、電池のセパレータの空孔を通して内部短絡を引き起こす危険性、電極の均一性、活物質の充填密度電極を作製する工程上でのハンドリング性等を考慮すると、 $0.1 \sim 150 \mu\text{m}$ 程度であることが好ましい。高結晶性黒鉛の表面に低結晶性の炭素材料が付着した黒鉛材料粉末の粒径は、実質的に芯材である炭素材料の粒径に依存するため、芯材の粒径により、最終生成物の粒径もほぼ規定されることになるためである。ここでの粒径とは、粉末の平均値であり、レーザー回折式粒度分布計により測定された粒度分布において、積算 50% の値を粒径と定義している。

高結晶性黒鉛の表面に付着する低結晶性炭素としては、タールやピッチなど易黒鉛化炭素原料を 1500°C 程度の温度以下で焼成したもの、ベンゼンやプロパンなどを原料として気相から堆積させた炭素、樹脂などの難黒鉛化炭素原料の焼成品（高温で焼成しても結晶性が上がらない）等が挙げられる。

高結晶性黒鉛の表面に低結晶性の炭素材料を付着させる方法としては、当該分野で公知の方法、例えば、気相法、液相法、固相法等のなかから適宜選択することができる。

【0014】

このような材料を、既知の導電材、結着材、任意に固体電解質等と混合して成型し、負極として形成することができる。なお、これらの混合割合は、適宜調整することができる。

負極は、例えば、活物質の厚さが $10 \sim 100 \mu\text{m}$ 程度となるように形成することが適当である。形状及び大きさは特に限定されるものではなく、例えば、正方形又は長方形等の矩形、多角形、円形等種々の形状とすることが可能である。なお、負極は、その外周の一部において、例えば、その一辺において、突出する集電タブを有していることが好ましい。集電タブの大きさは特に限定されるものではなく、タブの幅は、負極の突出する集電タブを有する辺に対して $5 \sim 100\%$ 程度とすることができる。

【0015】

セパレータに保持されたポリマー電解質に用いられるセパレータは、例えば、電気絶縁性の合成樹脂繊維、ガラス繊維、天然繊維等の不織布、織布又は微多孔質膜等により形成することができる。なかでもポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエステル等の不織布、微多孔質膜が品質の安定性等の点から好ましい。これら合成樹脂の不織布、微多孔質膜では電池が異常発熱した場合に、セパレータが熱により溶解し、正負極間を遮断する機能を付加したものもあり、安全性の観点からこれらも好適に使用することができる。セパレータの厚みは特に限定されないが、必要量の液を保持することが可能で、かつ正極と負極との短絡を防ぐ厚さがあればよい。例えば、 $0.01 \sim 1 \text{ mm}$ 程度のものを用いることができ、好ましくは $0.02 \sim 0.05 \text{ mm}$ 程度である。また、セパレータを構成する材質は透気度が $1 \sim 500 \text{ 秒}/\text{cm}^3$ であることが、低い電池内部抵抗を維持しつつ、電池内部短絡を防ぐだけの強度を有するため好ましい。

【0016】

セパレータの形状及び大きさは特に限定されるものではなく、例えば、正方形又は長方形等の矩形、多角形、円形等種々の形状とすることができる。また、正極の両面に配置させる場合には、正極を挟みこむように、その一部において連結され、一体化されていることが好ましい。なお、セパレータには、ポリマー電解質が保持されるが、ポリマー電解質が保持された後においても実質的にセパレー

タのサイズ及び形状は同じである。

ポリマー電解質は、有機溶媒とポリマー電解質の骨格となる有機化合物とを混合し、重合させることによって得られる。

【0017】

ポリマー電解質に用いられる有機溶媒としては、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート等の環状カーボネート類、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジプロピルカーボネート等の鎖状カーボネート類、 γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン等のラクトン類、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン等のフラン類、ジエチルエーテル、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、エトキシメトキシエタン、ジオキサン等のエーテル類、ジメチルスルホキシド、スルホラン、メチルスルホラン、アセトニトリル、ギ酸メチル、酢酸メチル等の単独又は2種以上の組み合わせが挙げられる。なお、電池が高温にさらされた場合に低沸点溶媒の気化の問題を回避するために、有機溶媒としては、沸点が高い溶媒のみを組み合わせ用いることが好ましい。

【0018】

この観点から、例えば、プロピレンカーボネート（PC）とエチレンカーボネート（EC）、PCとECと γ -ブチロラクトン、PCと γ -ブチロラクトン、ECと γ -ブチロラクトンとを混合した有機溶媒、これらの有機溶媒にさらにビニレンカーボネートを混合した有機溶媒、PCとビニレンカーボネート、ECとビニレンカーボネート、 γ -ブチロラクトンとビニレンカーボネートとを混合した有機溶媒等が挙げられ、特に、 γ -ブチロラクトンとECとの混合溶媒、 γ -ブチロラクトンとECとビニレンカーボネートとの混合溶媒等が好適に用いられる。このような液組成を選択することによって、電池が高温下にさらされた場合の電解液成分の気化によるガス発生を抑えることが可能となる。なお、上記の混合溶媒を用いる場合には、2種の混合溶媒では、95：5～5：95が挙げられ、特に γ -ブチロラクトンを混合する場合には、 γ -ブチロラクトンが全体の95～5%となるように、さらに、ビニレンカーボネートを混合する場合には、ビニレンカーボネートが全体の5%程度までの範囲、0.5%～3%、さらに1%～

3%加えることが好ましい。具体的には、 γ -ブチロラクトンとエチレンカーボネートとの割合は、95:5～30:70程度が適当である。特に、上記電解液組成と、上述した高結晶性黒鉛の表面に低結晶性炭素が付着した材料の組み合わせを用いることにより、さらにガス発生を抑えることが可能となる。また、この組み合わせは、ゲル電解質であるにもかかわらず、液体の電解液を用いたリチウムイオン電池と同等の負荷特性、低温性能を有するため、信頼性のみならず、高性能のポリマー電池が得られるという二次的な効果もある。

有機溶媒は、通常、電解質塩を溶解させて、電解液として用いる。

【0019】

電解質塩としては、ホウフッ化リチウム(LiBF_4)、リンフッ化リチウム(LiPF_6)、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム(LiCF_3SO_3)、トリフルオロ酢酸リチウム(LiCF_3COO)、トリフルオロメタンスルホン酸イミドリチウム($\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$)等のリチウム塩が挙げられる。これらは、単独又は2種以上を組み合わせ用いることができる。

有機化合物としては、化学架橋タイプの固体電解質材料の原料となり得る重合性モノマーを用いることができる。このような重合性モノマーは、後述する電解質の溶媒と親和性があり、重合可能な官能基を有する化合物であれば、特に限定されない。例えば、ポリエーテル構造を有するもの、ポリエーテル構造及び不飽和二重結合基を有するもの、オリゴエステルアクリレート、ポリエステル、ポリイミン、ポリチオエーテル、ポリサルファン等の単独又は二種以上の併用が挙げられる。なお、溶媒との親和性から、特に上述した沸点が高い溶媒との親和性から、ポリエーテル構造及び不飽和二重結合基を有するものが好ましい。ポリエーテル構造単位としては、例えばエチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド、グリシジルエーテル類等が挙げられ、これらの単独又は二種以上の組み合わせが好適に用いられる。不飽和二重結合基としては、アリル、メタクリル、ビニル、アクリロイル、メタクリロイル等が挙げられる。また、二種以上の組み合わせの場合、その形態はブロック、ランダムを問わず適宜選択でき、なかでも、アクリレート系の材料を用いることが好ましく、さらには、アクリレート系の単官能モノマーと多官能モノマーとを混合して用いることが好ましい。この

場合、モノマーの混合比は、多官能モノマー：単官能モノマーが4：6～9：1であることが好ましい。さらに好ましくは、分子量が5000～15000程度の多官能のアクリレート系モノマーと、分子量が選択した多官能より小さい、好ましくは1/2～1/3程度の、単官能又は2官能のアクリレート系モノマーとを上記の割合で混合して用いることが好ましい。このように、アクリレート系の材料で多官能モノマーに単官能モノマーを加えたものが、電極の体積変化に追従する強度と弾性および活粘着性を有しているため、好ましい。

【0020】

上記重合性モノマーと電解液との比率は、電解液に匹敵する性能と、液漏れを起こさない電解液の保持性の観点から、電解液：モノマー＝70：30～99：1が好ましく、より好ましくは80：20～97：3である。特に、アクリレート系モノマーと電解液との組成比が3：97～30：70、さらに、3：97～10：90程度が好ましい。このようなゲル組成とすることにより、電極のずれを防止するために十分な粘着性を有するポリマー電解質を得ることができる。

【0021】

ポリマー電解質を重合、架橋させる方法としては、有機溶媒及び有機化合物等を混合し、この混合物に紫外線、電子線、可視光等の光エネルギーを照射する方法、加熱する方法等が挙げられる。なかでも、積層構造とする場合でも、ポリマー電解質の重合／架橋に要する時間を短時間にすることが可能なUV照射によって重合／架橋反応を行うことが好ましい。UV等の光エネルギーにより重合／架橋反応を行う場合、後述するように、セパレータにポリマープレカーサーを含浸した後に光透過率が高いセパレータを用いると、重合／架橋反応を効率的に進めることができ、好ましい。ポリマー電解質を重合、架橋させる際、必要であれば重合開始剤を用いることもできる。特に、紫外線又は加熱による重合、架橋方法においては、数%以下の重合開始剤を加えることが好ましい。重合開始剤としては、トリメチルシリルベンゾフェノン、ベンゾイン、2-メチルベンゾイン、4-メトキシベンゾフェノン、ベンゾインメチルエーテルアントラキノン、ベンジルジメチルケタール等の光重合開始剤や、過酸化ベンゾイル、過酸化メチルエチルケトン、 α ， α' -アゾビスイソブチロニトリル等が適当である。照射する紫

外線は、250～360 nmが適当の波長の光が適当である。なお、有機溶媒及び有機化合物等の混合物は、重合及び架橋させる前に、ポリマー電解質を保持させるセパレータと、好ましくはセパレータ及び正極と一体化するように配置し、重合／架橋化させることが好ましい。正極及び負極のそれぞれの電極上での副反応を抑え、正極及び負極の両電極におけるガス発生を抑えるために、正極及び負極に最も適したポリマー電解質を配置できるように、正極側と負極側とのポリマー電解質の組成を異なるようにすることが好ましい。また、特に、負極は充放電反応による体積変化が大きいため、セパレータの負極側は、正極側に比べ、粘弾性の高いポリマー電解質を配置することが好ましい。なお、この場合のポリマー電解質は、セパレータ層以外に、正極や負極の空隙に含浸させているものでもよい。ゲル電解質の粘弾性は、電解液とポリマー前駆体の比率、ポリマー前駆体の分子量又は単官能モノマーと多官能モノマーとの混合比等を調整することによりコントロール可能である。

【0022】

ポリマー電解質とセパレータとの界面の接着強度を十分に確保するとともに電極間のずれを防止し、振動に強く、ポリマー電解質（電解液）の含浸を十分に確保するためには、ポリマープレカーサーと親和性の高いセパレータを選定することが必要である。セパレータにポリマープレカーサーを含浸させた場合、濡れ性が良いセパレータは透明になる。したがって、ポリマープレカーサーを含浸させた場合のセパレータの光透過率を測定することによって、親和性が高いか否か、つまり、ポリプレカーサーのセパレータに対する濡れ性を評価、判断することができる。例えば、ポリマープレカーサーとセパレータ、さらには正極とを一体にして光エネルギー等によって重合／架橋する場合の未反応モノマーの残りを確実に防止して、サイクル特性等に悪影響を及ぼさないようにするために、 γ -ブチロラクトンを含浸させた際の光透過率が50%以上、55%以上、60%以上、65%以上のセパレータを選定することが好ましい。

【0023】

また、通常、ポリプロピレン、ポリエチレンの微多孔膜は γ -ブチロラクトンやエチレンカーボネートのように、比較的粘度が高い溶媒のみを用いた場合、そ

の材質の性質により、電解液との親和性が十分ではない。従って、表面構造を制御するような、界面活性剤等の化学的な処理や、プラズマ処理等の物理的な処理、ポリマープレカーサーとの親和性の高いポリフッ化ビニリデン（PVDF）等の樹脂をセパレータ表面へコーティング処理することによって、セパレータの濡れ性が向上させることが可能である。

【0024】

本発明のポリマー電池においては、ポリマー電解質は、粘着性があることが好ましい。ここで粘着性があるとは、ポリマー電解質の表面を他の面に圧着した場合に、粘着性を示すことを意味し、正極、ポリマー電解質及び負極が積層された状態で、電極が自重を支えることができる接着能力を有しており、さらにはそれ以上であることが好ましい。したがって、粘着性は、積層される電極のサイズ及び重量等によって、適宜調整することができる。このように、粘着性のあるポリマー電解質を用いることによって、積層後の工程や、電池使用時の振動等による電極のずれによる短絡などの心配がなくなり、電池の信頼性を向上することができる、またセパレータを必要最小限の大きさとすることができる。

【0025】

さらに、本発明のポリマー電池においては、完成した電池の耐振動性を向上させるために、積層された電極同士がポリマー電解質の粘着性によって固定される際の接着能力を低下させる要因を取り除くことが好ましい。かかる要因としては、電池が高温にさらされた場合の低沸点溶媒の気化、電池の繰り返し使用（充放電）による電解液の分解によるガス発生等、ガスによって積層された電極に対して剥離方向に応力がかかることが挙げられる。したがって、低沸点溶媒を含まない電解液組成を採用すること、電極との副反応によるガスの発生を抑えることが効果的である。ガスの発生を抑える観点からは、ガスが発生しにくい正極材料、負極材料、ポリマー電解質等を採用するとともに、ガスが発生しにくいこれら材料の組み合わせを選択することが必要である。ガスが局所的に発生した場合、その部分のポリマー電解質と電極との界面が破壊され、ポリマー電解質の粘着性によって固定されていた積層体を剥離させる力が働くことになるからである。

本発明のポリマー電池は、少なくとも、1層の正極、1層のセパレータに保持

されたポリマー電解質及び1層の負極が積層されて構成される。

積層型の特徴を活かすためには、薄型にすることが好ましく、ポリマー電池の総厚みが5 mm以下、3 mm以下、さらに2 mm以下であることが好ましい。したがって、正極、ポリマー電解質及び負極の積層体が、1～15層程度積層することが適当である。

【0026】

また、本発明のポリマー電池は、正極、セパレータ及び負極を積層した際にセパレータ及び負極の外周の一部が、正極の外周より外側に位置している、あるいは、セパレータ及び負極の外周の全部が、正極のタブを除く外周より外側に位置している。さらに、セパレータ及び負極の外周の一部において、負極端から正極端までの長さ（図1のD1）が負極端からセパレータ端までの長さ（図1のD2）よりも大きいことが必要である。つまり、リチウムイオン電池系では正極から脱挿入されたりリチウムイオンが負極の黒鉛の層間に挿入されるため、負極の端面に露出している負極集電体の金属部分（電極切断の際に必ず露出する）にリチウムが析出しないような各電極の大きさを設定することが必要である。また、短絡を防止し、正極が負極の面積からはみ出すことなく、容易に積層できるように各電極の大きさを設定することが必要である。ここで、セパレータ及び負極の外周の一部または全部とは、例えば、これらが矩形の場合にはその一辺において、このような関係を有することが好ましい。この場合、他の辺では、正極、セパレータ及び負極の外周がほぼ一致してもよいし、セパレータ及び負極の外周の全部（但し、集電タブ部分をのぞく）が、正極の外周より外側に位置していてもよい。特に、正極等が矩形形状であり、その一辺において集電タブを備えている場合には、少なくとも集電タブが形成された辺と隣接する一辺においてさらには、集電タブが形成されていない全部の辺において、 $D1 > D2$ の関係を満たすことが好ましい。なお、D1は、0.5～2 mm程度、D2は0～1.8 mm程度、さらに0.1～1.8 mm程度であることが適当であり、特に、D2がD1の10～50%程度、さらに20%程度が好ましい。

【0027】

本発明のポリマー電池の製造方法では、まず、正極、セパレータ及び負極を積

層した際にセパレータ及び負極の外周が、正極の外周より外側に位置するように、正極、セパレータ及び負極を加工する。これらの加工は、当該分野で公知の方法により行うことができる。なお、このように加工した後に、セパレータとポリマー電解質とを、好ましくはセパレータと正極とポリマー電解質とを重合／架橋化することにより一体化してもよい。

続いて、正極、セパレータに保持されたポリマー電解質及び負極を積層する。積層は、上記関係を満たすように行うことが必要であり、例えば、表面の少なくとも2箇所に突起を有する台上で、これら突起を利用して、正極、セパレータに保持されたポリマー電解質及び負極を積層してもよいし、正極等の端部（例えば、辺）、すなわち電極の位置を光学的な位置検出手段により認識しながら、正極等を順次積層してもよい。

以下に本発明のポリマー電池及びその製造方法を詳細に説明する。

【0028】

実施例1

（正極の作製）

正極活物質としてコバルト酸リチウム（ LiCoO_2 ）を使用した。結着材であるポリフッ化ビニリデンを、一旦乳鉢で溶剤N-メチル-2-ピロリドンに溶かし、これに、正極活物質、アセチレンブラックを混合して、ペーストを作製した。

このようにして得られたペーストを、アルミニウム箔集電体上に塗布し、これを60℃で仮乾燥、150℃で熱処理した後、プレスした。電極サイズは62×30mm（タブ部除く）とした。さらに、水分除去のために180℃で減圧乾燥し、試験用の正極を形成した。塗膜密度は2.9 g/cm³であった。

【0029】

（負極の作製）

負極活物質として、人造黒鉛（KS25、ティムカル社製）を核材として、表面に低結晶性炭素を付着させた黒鉛材料粉末（粒径12μm、 $d(002)=0.337\text{nm}$ 、R値=0.4、低結晶性炭素材料/（高結晶性黒鉛材料粉末+低結晶性炭素材料）=0.18）80重量部と、天然黒鉛（マダガスカル産）を核材として、表面に低結晶性炭素を付

着させた黒鉛材料粉末（粒径 $16\mu\text{m}$ 、 $d(002)=0.336\text{nm}$ 、 $R\text{値}=0.21$ 、低結晶性炭素材料/（高結晶性黒鉛材料粉末+低結晶性炭素材料） $=0.05$ ）20重量部とを混合した黒鉛材料粉末を用いた。結着材であるポリフッ化ビニリデンを乳鉢で溶剤N-メチル-2-ピロリドンに溶かし、これに負極活物質を混合してペーストを作製した。

このようにして得られたペーストを、 $20\mu\text{m}$ の銅箔に塗布し、これを 60°C で仮乾燥、 150°C で熱処理した後、プレスした。電極サイズは $64\times 32\text{cm}$ （タブ部を除く）とした。さらに水分除去のために 150°C で真空乾燥し、試験用の負極を形成した。塗膜密度は $1.58\text{g}/\text{cm}^3$ であった。

【0030】

（プレカーサーの調製）

1.8mol/l の LiBF_4 を溶解したエチレンカーボネート（EC）と γ -ブチロラク톤の1:1の混合溶媒を電解液とした。ポリマー電解質の前駆体となるポリエチレンオキサイドとポリプロピレンオキシドとの共重合体を含む平均分子量 $7500\sim 9000$ の四官能アクリレートモノマーと平均分子量 $200\sim 300$ の単官能アクリレートモノマーとを重量比で7:3となるように混合した。電解液とモノマーとの比率が97:3となるように両者を混合した。得られた溶液に熱重合開始剤を、全重量に対して200ppm加え、プレカーサー溶液を調製した。

【0031】

（電極とゲル電解質の複合化）

PVDFをコートすることにより表面処理を施したポリエチレン性の微多孔膜をセパレータとして用い、 $64\times 32\text{cm}$ のサイズの袋状に加工した。上述したようにして得られた正極を、セパレータに端から各 1mm 余るように入れた。その状態で、上述したようにして得られたプレカーサーを含浸し、余分なプレカーサーを取り除いた後、UVによりゲルプレカーサーを硬化させた。負極はセパレータを用いずに、そのままゲルプレカーサーに含浸し、同様にゲルプレカーサーを硬化させた。

【0032】

（電池の作製）

セパレータ 2 と一体化され、集電タブ 4 を有する正極 1 と、集電タブ 4 を有する負極 3 の対向辺が一致するように、図 1 に示すような位置関係で、正極 1 を 10 枚、負極 3 を 11 枚積層した。なお、図 1 における D 1 を 1 mm、D 2 を 0 mm又は 0.1 mm とした。得られた電極用積層体 6 を袋状に加工したアルミラミネートの袋に挿入し、減圧下で封止した。熱重合を行い、ポリマー電池を作製した。同様に 20 個のポリマー電池を作製した。

【0033】

(電池の評価)

得られた電池を電流値 160mA、充電 4.2V-CCCV、放電 2.75V-CC の条件にて充放電を繰り返し、サイクル特性を測定した。得られた電池の体積あたりのエネルギー密度（負極の電極サイズと電池厚みを用いて計算）の平均値、エネルギー密度が 360Wh/l 以上の電池の数及び 100 サイクル目の容量維持率が 95% 以上の電池の数を表 1 に示す。

なお、上記のゲル電解質は粘着性を有するため、電極積層後の工程により電極がずれることがないことを確認した。

【0034】

実施例 2

厚みが 35 μ m のポリエステル製の不織布をセパレータとして用いた以外は、実施例 1 と同様にポリマー電池を作製した。

得られた電池を実施例 1 と同様に評価した。その結果を表 1 に示す。

【0035】

比較例 1

セパレータのサイズを 66×34cm（負極より大きいサイズ）とした以外、実施例 1 と同様に、電極とゲル電解質が複合化された電極を得た。

得られた電極（正極）を、負極の面積内に入るように注意深く積層し、その操作を繰り返すことにより正極 10 層、負極 11 層のリチウムポリマー電池を得た。同様に 20 個のポリマー電池を作製し、実施例 1 と同様に評価を行った。その結果を表 1 に示す。

【0036】

比較例 2

セパレーターのサイズを66×34cm（負極より大きいサイズ）とし、正極及び負極を袋状のセパレータに挿入した。正極は電極の周りに2mmの余白が、負極は電極の周りに1mmの余白ができるようにした。これら以外は、実施例1と同様に電極とゲル電解質が複合化された電極を得た。

得られた正極と一体化されたセパレータと、負極と一体化されたセパレータとの対向する辺が一致するように積層し、その操作を繰り返すことにより正極10層、負極11層のリチウムポリマー電池を得た。同様に20個のポリマー電池を作製し、実施例1と同様に評価を行った。その結果を表1に示す。

【0037】

【表1】

	エネルギー密度 平均値 (Wh/l)	360Wh/l 以上の 電池個数 (個)	容量維持率 95%以上 (個)
実施例 1	394	20	20
実施例 2	364	20	19
比較例 1	388	20	16
比較例 2	352	2	19

【0038】

表1から明らかなように、実施例1及び2のリチウムポリマー電池は、エネルギー密度が高く、また、良好なサイクル特性を示す。

サイクル特性が十分ではない比較例1の電池を解体したところ、部分的に正極がずれていることが観察され、負極の面積内からはみ出している部分があった。その部分を詳細に観察すると負極の電極端部にリチウムが析出している部分が観察された。サイクル特性が悪い原因は電極のずれによるデンドライトの析出によるものと考えられた。

また、比較例2では、サイクル特性には問題がないが、正極、負極の両方にセパレータを使用しているため、エネルギー密度が十分に得られなかった。

【0039】

実施例 3

実施例1において作製した電池を用いて、満充電の電池について振動試験を行

った。試験条件は10Hz～55Hzの循環スキャンで振動時間を30分とし、X、Y、Zの3方向について試験を行った。試験終了後、電池の電池電圧は4.17Vであり、電池に異常が起こらないことが確認できた。

この結果から、粘着性のあるゲル電解質を用いた積層型ポリマー電池は、耐振動性にも優れていることがわかった。

【0040】

比較例 3

実施例 1 で作成した電極及びセパレータを用い、ゲル電解質の代わりに、1.8mol/lのLiBF₄を溶解したエチレンカーボネート (EC) とγ-ブチロラク톤の1:1の混合溶媒を用い、積層型のリチウムイオン電池を作製した。

得られた電池について、実施例 3 と同様の振動試験を行った。

その結果、試験前の電圧が4.18Vであったのに対して、試験後の電圧は4.06Vまで下がっていた。電池を解体した結果、電極の積層体が若干ずれており、振動によって電極の端部等で微小な短絡が起こったものと思われる。

【0041】

実施例 4

図 2 に示したように、位置合わせのために、互いに直交する突起を有する簡易型の積層ステージ 5 を有する積層装置を用いて、正極のサイズが62×30mm、正極の両面に一体化されたセパレータのサイズが64×32mm、負極サイズが64×32mmの電極積層体 6 を用い、積層型の電池を作製した。

この装置を用いれば、電極あるいはセパレータと一体化された電極積層体 6 を、縦方向及び横方向に位置合わせ用突起 9 に突き当てるだけの簡便な操作により、容易に精度良く位置合わせをすることが可能であった。

また、同じ装置を用いて、サイズの異なる電極（正極のサイズが62×62mm、正極の両面に一体化されたセパレータのサイズが64×64mm、負極サイズが4×64mm）を用い積層型の電池を作製した結果、装置について何ら変更することなしに積層可能であることが確認できた。

【0042】

【発明の効果】

本発明によれば、積層体を構成する場合に、正極及び負極を正確な位置で積層することが可能となる。また、積層後においても、電極のずれを最小限に抑えることができ、電池使用時の振動に対する信頼性を向上させることが可能となる。

また、正極が、その両面にそれぞれセパレータに保持されたポリマー電解質を備え、セパレータが、少なくとも一部において互いに連結されている場合には、負極の位置とセパレータで覆われた正極と重ねることにより、正極を容易に負極の面積内に位置させることが可能となり、セパレータのずれを防止して、正極及び負極の短絡をより確実に防止することができる。

【0043】

さらに、本発明によれば、電極等のサイズに束縛されることなく確実に正極、ポリマー電解質、負極を積層することができるとともに、電極等自体のサイズが変更しても、それにともなって製造装置を変更することなく、機械化等の簡便な方法により電極等の積層が可能となる。従って、ポリマー電池が本来有する、形状の自由度が高く、種々の形状に適応可能である特徴を十分に活用することが可能となる。

また、正極とセパレータを一体にした後に負極に積層する、粘着性のゲルを用いる、ガス発生が少ない材料、及び材料の組み合わせを採用することなどにより、積層後において電極のずれを抑えることができ、電池使用時の振動に対する電極のずれを防止し、正極及び負極の短絡を防止することができ、より信頼性を向上させることが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本願発明のポリマー電池の正極、セパレータに保持されたポリマー電解質及び負極の位置関係を説明するための要部の概略平面図である。

【図2】

本願発明のポリマー電池を製造する際の正極、セパレータに保持されたポリマー電解質及び負極の積層工程を説明するための要部の概略平面図である。

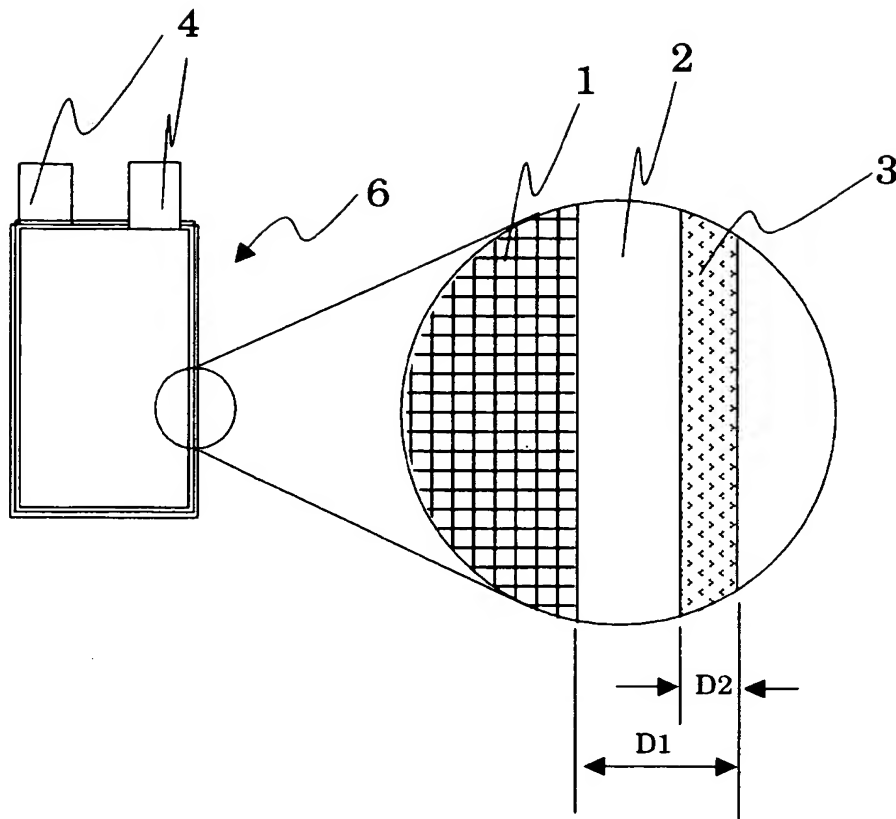
【符号の説明】

1 正極

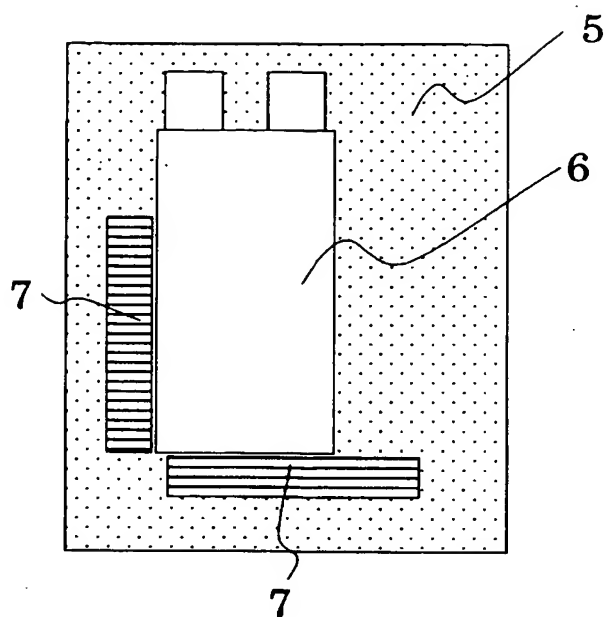
- 2 セパレータ
- 3 負極
- 4 集電タブ
- 5 積層ステージ
- 6 電極積層体
- 7 位置合わせ用突起

【書類名】 図面

【図 1】



【図 2】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 積層型構造が本来有している薄型で、形状の自由度が高く、種々の形状に適応可能であるという特徴を十分に発揮させながら、安全性が高く、生産性の高く、信頼性の高いポリマー電池を提供することを目的とする。

【解決手段】 薄膜状の正極 1、セパレータ 2 に保持されたポリマー電解質及び負極 3 のそれぞれが少なくとも 1 層この順で積層されてなるポリマー電池であって、セパレータ 2 及び負極 3 の外周の全部が、正極 1 のタブ部を除く外周より外側に位置しており、かつ、セパレータ 2 及び負極 3 の外周の一部において負極端から正極端までの長さ $D1$ > 負極端からセパレータ端までの長さ $D2$ の関係を満たすポリマー電池。

【選択図】 図 1

特願 2 0 0 2 - 3 6 2 7 8 8

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 5 0 4 9]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 9 日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府大阪市阿倍野区長池町 2 2 番 2 2 号

氏 名

シャープ株式会社